

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-204196

(43)公開日 平成10年(1998)8月4日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

C 0 8 J 9/00

識別記号

C E S

F I

C 0 8 J 9/00

C E S A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平9-10484

(22)出願日

平成9年(1997)1月23日

(71)出願人 000122313

王子油化合成紙株式会社

東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地

(72)発明者 山中 昌月

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田23番地 王

子油化合成紙株式会社鹿島工場内

(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54)【発明の名称】 印刷性に優れた合成紙

(57)【要約】

【課題】 オフセット印刷性に優れ、かつインクジェットインクの定着能に優れたポリオレフィン系樹脂延伸フィルムよりなる合成紙を提供する。

【解決手段】 (A)結晶性ポリオレフィン樹脂30～80重量%、(B)炭酸カルシウム粒子をカチオン性共重合体分散剤の存在下、水性媒体中で湿式粉碎し乾燥した平均粒子径が0.3～2μmの炭酸カルシウム粒子70～20重量%を含有する樹脂組成物を基材とする樹脂フィルムを、延伸して得られる合成紙。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 結晶性ポリオレフィン樹脂30～80重量%、(B) 炭酸カルシウム粒子100重量部を、ジアルキルアミン塩およびアルキルアリルアミン塩より選ばれたアミン塩10～95モル%とアクリルアミドおよびメタクリルアミドより選ばれたアミド90～5モル%との共重合体よりなる分散剤0.05～2重量部の存在下、水性媒体中で湿式粉碎し、次いで乾燥した平均

$$\text{空孔率}(\%) = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100 \quad \cdots (1)$$

$\rho_0$  : 延伸前の樹脂フィルムの密度

$\rho$  : 延伸後の樹脂フィルムの密度

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にオフセット印刷性に優れ、かつインクジェットインクの定着性に優れたポリオレフィン系樹脂延伸フィルムよりなる合成紙に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】平均粒径0.8～4 $\mu$ mの炭酸カルシウム粉末を含有するポリプロピレン、高密度ポリエチレン等の結晶性ポリオレフィン樹脂組成物を基材とする延伸フィルムよりなる合成紙は知られており(特公昭60-36173号公報、特公平1-56091号公報)市販品としても王子油化合成紙(株)よりユボFPG、ユボKPG、ユボSGG等の商品名で、また、英国BXL社よりPolyart IIの商品名で市販されている。

【0003】かかる合成紙に使用されている炭酸カルシウム粉末としては、乾式粉碎の平均粒径1～10 $\mu$ mの重質炭酸カルシウム、この乾式粉碎の粒子を所望の粒径0.5～1 $\mu$ mに篩い分け、あるいは分級したもの、合成法により得られた粒径0.03～0.2 $\mu$ mのコロイダル炭酸カルシウム、乾式粉碎の重質炭酸カルシウム粉末の表面を脂肪酸金属塩で表面処理したもの、アニオン系ポリマー分散剤を用いて炭酸カルシウムを水性媒体中に分散し、湿式粉碎した後、乾燥して得た分散剤付着炭酸カルシウム粒子が用いられている。乾式粉碎して得られた重質炭酸カルシウム粒子はその平均粒径が1 $\mu$ m以上と大きいため、フィルムの延伸により重質炭酸カルシウム粒子を核として発生した空孔(ボイド)、表面亀裂が大きく、オフセット印刷するとインクが亀裂内深くに浸透して色沈み(インク沈み)が生じるので、ポスター用紙等の高級印刷には向いておらず、名刺、書籍用紙等の汎用印刷用紙にしか利用できない。

【0004】更に、脂肪酸金属塩などを乾式粉碎中に表面処理したものは、ポリオレフィンへ配合した場合に炭酸カルシウム粒子の分散性の向上効果はあるものの、色沈み防止には効果がない。更にアニオン系の分散剤を用

粒子径が0.3～2 $\mu$ mの炭酸カルシウム粒子70～20重量%を含有する樹脂組成物を基材とする樹脂フィルムを、上記成分Aの結晶性ポリオレフィン樹脂の融点より低い温度で延伸して得られる延伸樹脂フィルムよりなる合成紙。

【請求項2】 合成紙の次式で示される空孔率が10～50%である請求項1記載の合成紙。

## 【数1】

いて水性媒体中に分散した炭酸カルシウム粒子を粉碎処理し、乾燥して得たものは1次粒子への解砕が困難であり2次凝集が多く、合成紙への使用は困難であった。また軽質炭酸カルシウムは平均粒径が0.2 $\mu$ m以下と小さい為、にポリオレフィン樹脂へ配合した場合分散不良による2次凝集が多く発生し、延伸されて合成紙の表面に大きな突起物となって現れる為、高精度の印刷ができない等の欠点があった(特公平6-55549号公報、同5-51900号公報)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、色沈みがなく、インク乾燥性に優れたオフセット印刷用紙、グラビア印刷用紙、インクジェット記録用紙等の用途に適した合成紙の提供を目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(A) 結晶性ポリオレフィン樹脂30～80重量%、

(B) 炭酸カルシウム粒子100重量部を、ジアルキルアミン塩およびアルキルアリルアミン塩より選ばれたアミン塩10～95モル%とアクリルアミドおよびメタクリルアミドより選ばれたアミド90～5モル%との共重合体よりなる分散剤0.05～2重量部の存在下、水性媒体中で湿式粉碎し、次いで乾燥した平均粒径が0.3～2 $\mu$ mの炭酸カルシウム粒子70～20重量%を含有する樹脂組成物を基材とする樹脂フィルムを、上記成分Aの結晶性ポリオレフィン樹脂の融点より低い温度で延伸して得られる延伸樹脂フィルムよりなる合成紙を提供するものである。

## 【0007】

【作用】炭酸カルシウムの平均粒径を0.3～2 $\mu$ mと調製することにより、表面の亀裂の径、深さがインクの乾燥性に適し、かつ、色沈みのない程度に調整できる。又、炭酸カルシウムの表面には窒素含有カチオン系ポリマーの分散剤が付着しているので、インクの合成紙への密着性も良好となる。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

(A) 結晶性ポリオレフィン：合成紙の基材樹脂の結晶

性ポリオレフィンとしては、結晶化度が10~75%、好ましくは20~75%のもので、炭素数が2~8の $\alpha$ -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、3-メチルペンテン-1等の単独重合体、およびこれら $\alpha$ -オレフィンの2種~5種の共重合体が挙げられる。

【0009】共重合体は、ランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。具体的には、密度が0.890~0.970 g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート(190℃、2.16 kg荷重)が1~10 g/10分の分岐ポリエチレン、直鎖状ポリエチレン；メルトフローレート(230℃、2.16 kg荷重)が0.2~8 g/10分のプロピレン単独重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・エチレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・4-メチルペンテン-1共重合体、ポリブテン-1、ポリ(4-メチルペンテン-1)、プロピレン・エチレン・3-メチルペンテン-1共重合体等が挙げられる。これらの中でもプロピレン単独重合体、密度0.950~0.970 g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレンが安価で、結晶化度が高いので好ましい。

【0010】(B) 湿式粉碎炭酸カルシウム粒子：

(B) 成分の湿式粉碎炭酸カルシウム粒子は、好ましくは、粒径が0.5~10  $\mu$ mと比較的大きい、重質炭酸カルシウム粒子100重量部を、ジアリルアミン塩およびアルキルアリルアミン塩より選ばれたアミン塩10~95モル%とアクリルアミドおよびメタクリルアミド90~5モル%との共重合体よりなるカチオン性共重合体分散剤0.05~2重量部の存在下、水性媒体中で湿式粉碎し、次いで乾燥して得た平均粒子径が0.3~2  $\mu$ mの炭酸カルシウムである。原料の炭酸カルシウムとしては、乾式粉碎により得た重質炭酸カルシウム粒子、分級、篩い分けされた重質炭酸カルシウム粒子が好適に使用される。

【0011】この炭酸カルシウム粒子を水性媒体中に分散させる水溶性のカチオン系共重合体は、ジアリルアミン塩およびアルキルアリルアミン塩より選ばれたアミン塩(a)10~95モル%、好ましくは50~80モル%とアクリルアミドおよびメタクリルアミドより選ばれたアミド(b)90~5モル%、好ましくは50~20モル%との共重合体である。分散剤を構成するアルキルアリルアミン塩としては、炭素数1~8のアルキル基、好ましくは炭素数1~4のアルキル基を有するものがあげられる。又、ジアリルアミン及びアルキルアリルアミンの塩としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸などの無機酸や有機酸との塩があげられる。この水溶性カチオン性共重合体の分散剤の原料は、重合性アミン塩(a)とアミド(b)の他に、他の共重合性単量体、例えばスチレ

ン、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステルなどを用いてもよい。該カチオン性共重合体分散剤の極限粘度は通常0.05~3.00、好ましくは0.10~1.80、特に好ましくは0.15~0.70である。該カチオン性共重合体分散剤は、特開平5-263010号公報に記載の方法により製造することができる。

【0012】重質炭酸カルシウム：上記カチオン性共重合体分散剤の存在下で重質炭酸カルシウムを湿式粉碎する。具体的には、重質炭酸カルシウム/水性媒体(好ましくは水)との重量比が70/30~30/70、好ましくは60/40~40/60の範囲となるように重質炭酸カルシウムに水性媒体を加え、ここにカチオン性共重合体分散剤を固形分として、重質炭酸カルシウム100重量部当たり0.05~2重量部、好ましくは0.1~1重量部添加し、常法により湿式粉碎する。又は、上記範囲の量となるカチオン性共重合体分散剤を予め溶解してなる水性媒体を重質炭酸カルシウムと混合し、常法により湿式粉碎する。湿式粉碎は、バッチ式でも連続式でもよく、サンドミル、アトライター、ボールミルなどの粉碎媒体を使用したミルなどが使用するのが好ましい。このように湿式粉碎することにより、平均粒径が2  $\mu$ m以下、好ましくは平均粒径1~0.3  $\mu$ mのものが得られる。

【0013】次いで、湿式粉碎品を乾燥するが、乾燥前に、分級工程を設けて、350メッシュオンといった粗粉を除くことができる。乾燥は、熱風乾燥、噴霧乾燥など公知の方法により行うことができるが、媒体流動乾燥により行うのが好ましい。媒体流動乾燥は、乾燥塔内で熱風により流動化状態にある媒体粒子群(流動層)にスラリー状物質を供給し、供給されたスラリー状物質は、活発に流動化している媒体粒子の表面に膜状に付着しながら流動層内に分散され、熱風による乾燥作用を受けることにより各種物質を乾燥する方法である。このような媒体流動乾燥は、例えば、株式会社奈良機械製作所製の媒体流動乾燥装置、メディア スラリードライヤーなどを用いて容易に行うことができる。この媒体流動乾燥を用いると乾燥と凝集粒子の一次粒子化が同時に行われるので好ましい。

【0014】この方法により得られた湿式粉碎スラリーを媒体流動乾燥すると、粗粉量が極めて少ない炭酸カルシウム微粉体を得られる。しかしながら、媒体流動乾燥後、所望の方法で粒子の粉碎と分級を行うことができる。一方、媒体流動乾燥の代わりに、通常の熱風乾燥により湿式粉碎品を乾燥した場合には、得られたケーキをさらに所望の方法で粒子の粉碎と分級を行うのがよい。この方法により得られた湿式粉碎品の乾燥ケーキは、潰れ易く、容易に炭酸カルシウム微粉体を得ること

ができる。従って、乾燥ケーキを粉碎することなく、製品とすることができる。

【0015】組成：フィルム基材は、(A) 結晶性ポリオレフィン樹脂30～80重量%、好ましくは45～80重量%に、(B) 上記湿式粉砕法により得られた平均粒径0.3～2 $\mu$ m、好ましくは0.5～1 $\mu$ mの炭酸カルシウム粒子70～20重量%、好ましくは55～20重量%を含有する。

【0016】結晶性ポリオレフィン樹脂(A)が30重量%未満或は、炭酸カルシウム粒子が70重量%を越えては肉厚が均一なフィルムを製造することが困難である。又、結晶性ポリオレフィン樹脂が80重量%を越えては、或は炭酸カルシウム粒子が20重量%未満ではインクの乾燥性の促進、インクの密着性の向上が期待できない。

【0017】これら(A)、(B)成分の他に、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ナイロン6、ナイロン66等のポリオレフィン樹脂(A)の融点よりは高い融点(例えば2

$$\text{空孔率}(\%) = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100 \quad \dots (1)$$

#### 【0020】

$\rho_0$  : 延伸前の樹脂フィルムの密度

$\rho$  : 延伸後の樹脂フィルムの密度

この合成紙は、単層構造でも、上記延伸フィルムの層を最外層とし、これと他の樹脂フィルムとの積層フィルム構造であってもよい。積層フィルムの例としては、例えば炭酸カルシウム微細粉末を0～40重量%、好ましくは3～33重量%含有するポリオレフィン樹脂フィルムを、該樹脂の融点より低い温度で一方向に延伸して得られる一軸方向に配向したフィルムの両面に、(A) 結晶性ポリオレフィン30～80重量%、(B) 成分の炭酸カルシウム粒子を70～20重量%含有するポリオレフィン樹脂の溶融フィルムを積層し、次いで前記方向と直角の方向にこの積層フィルムを延伸することにより、紙状層(表・裏)が一軸方向に配向し、微細な空隙を多数有するフィルムであり、基材層が二軸方向に配向した積層構造物の合成紙が得られる。

【0021】合成紙の肉厚は、30～300 $\mu$ m、好ましくは60～200 $\mu$ mである。又、接着剤を用いて貼合することにより肉厚1mmのものも得ることができる。延伸倍率は縦、横方向とも4～10倍が好ましく、延伸温度は樹脂がホモポリプロピレン(融点164～167℃)の場合は140～162℃、高密度ポリエチレン(融点121～134℃)の場合は110～130℃である。この合成紙は、オフセット印刷用紙、グラビア印刷用紙、水性インクジェット記録用紙、ホットメルトインクジェット記録用紙として有用である。

10～300℃)を有する有機フィラーを5～30重量%、平均粒径1.5 $\mu$ m以下の酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム等の顔料を10重量%以下配合してもよい。更に必要により熱安定剤、紫外線吸収剤、オレイン酸等の分散剤、滑剤等を配合してもよい。

【0018】合成紙の製造：(A) 結晶性ポリオレフィン樹脂30～80重量%と(B) 上記炭酸カルシウム粒子70～20重量%を含有する樹脂組成物を基材とする樹脂フィルムを上記成分Aの結晶性ポリオレフィン樹脂の融点より低い温度、好ましくは3～60℃低い温度で一軸方向、又は二軸方向に延伸することにより、フィルム表面に微細な亀裂が、フィルム内部に微細な空孔(ボイド)を有する微多孔性の延伸樹脂フィルムよりなる合成紙が得られる。この合成紙は次式で示される空孔率が10～50%、密度0.650～1.20g/cm<sup>3</sup>、不透明度80%以上、ベック平滑度が50～2,500秒である物性を有する。

【0019】

【数2】

#### 【0022】

【実施例】以下に示す実施例によって、本発明を更に具体的に説明する。

〔水溶性カチオン性共重合体(分散剤)の製造〕

＜参考例-1＞還流冷却器、温度計、滴下ロート、攪拌装置およびガス導入管を備えた反応器にジアリルアミン塩酸塩(60%)500部とアクリルアミド(40%)200部を入れ、窒素ガスを流入させながら系内温度を50℃に昇温した。攪拌下で重合開始剤、2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド(10%)40部を2時間おきに4回に分けて加えた。10時間反応し粘調な淡黄色液状物を得た。これを50g採り、500mlのアセトン中に注ぐと白色の沈殿を生じた。沈殿を濾別し、更に2回、100mlのアセトンで、よく洗浄した後、真空乾燥して白色固体状の水溶性カチオン性共重合体分散剤を得た。得られた共重合体の、GPCより求めた重量平均分子量は65万であった。

【0023】＜参考例-2＞還流冷却器、温度計、滴下ロート、攪拌装置およびガス導入管を備えた反応器にジアリルアミン塩酸塩(60%)200部とアクリルアミド(40%)40部及び水220部を入れ、窒素ガスを流入させながら系内温度を60℃に昇温した。攪拌下で重合開始剤、2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド(10%)40部を2時間おきに4回に分けて加えた。最初の開始剤を加えて1.5時間後から滴下ロートでアクリルアミド(18%)280

部を4時間にわたり滴下した。開始剤添加終了後2時間反応を続け粘調な淡黄色液状物を得た。これを50g採り、500mlのアセトン中に注ぐと白色の沈殿を生じた。沈殿を濾別し、更に2回、100mlのアセトンで、よく洗浄した後、真空乾燥して白色固体状の水溶性カチオン性共重合体分散剤を得た。得られた共重合体の、GPCより求めた重量平均分子量は26万であった。

【0024】(表面処理重質炭酸カルシウムの製造)  
 <製造例-1>平均粒径30 $\mu$ mの粗粒重質炭酸カルシウム(日本セメント社製乾式粉碎品)と水との重量比が40/60となるように配合し、ここに前記参考例-1で製造した水溶性カチオン性共重合体分散剤を、重質炭酸カルシウム100重量部当たり0.06重量部加え、テーブル式アトライター型媒体攪拌ミルを用いて $\phi$ 2.0mmのガラスビーズ、充填率170%、周速10m/秒で湿式粉碎した。次いで350メッシュのスクリーンを通して分級し、350メッシュを通過したスラリーを(株)奈良機械製作所MSD-200媒体流動乾燥機で乾燥した。得られた炭酸カルシウムをマイクロトラック(日機装(株)社製)で測定した平均粒径は1.5 $\mu$ mであった。

【0025】<製造例-2>前記製造例-1と同様の割合に配合し、アトライター型媒体攪拌ミルの条件の内、直径1.5mmのガラスビーズを用い攪拌時間を延長した他は製造例-1と同様にして湿式粉碎した重質炭酸カルシウムを得た。得られた炭酸カルシウムをマイクロトラックで測定した平均粒径は1.0 $\mu$ mであった。

【0026】<製造例-3>前記製造例-1と同様の割合に配合し、アトライター型媒体攪拌ミルの条件の内、直径1.0mmのガラスビーズを用い製造例-2より更に攪拌時間を延長した他は製造例-1と同様にして湿式粉碎した重質炭酸カルシウムを得た。得られた炭酸カルシウムをマイクロトラックで測定した平均粒径は0.4 $\mu$ mであった。

【0027】<製造例-4>平均粒径30 $\mu$ mの粗粒重質炭酸カルシウム(日本セメント社製乾式粉碎品)と水との重量比が40/60となるように配合し、ここに前記参考例-2で製造した水溶性カチオン性共重合体分散剤を、重質炭酸カルシウム100重量部当たり0.06重量部加え、テーブル式アトライター型媒体攪拌ミルを用いて $\phi$ 1.5mmのガラスビーズ、充填率170%、周速10m/秒で湿式粉碎した。次いで350メッシュのスクリーンを通して分級し、350メッシュを通過したスラリーを(株)奈良機械製作所MSD-200媒体流動乾燥機で乾燥した。得られた炭酸カルシウムをマイクロトラックで測定した平均粒径は1.0 $\mu$ mであった。

【0028】実施例-1

(1) MFRが0.8g/10分、融点が164℃(D

SCピーク温度)、結晶化度67%のポリプロピレン(三菱化学(株)社製)70重量%、高密度ポリエチレン5重量%の混合物に前記製造例-1にて得られた平均粒径1.5 $\mu$ mの炭酸カルシウムを22重量%を配合[イ]し、270℃に設定した押出機にて熔融混練した後、シート状に押し出し、冷却装置にて50℃まで冷却して無延伸シートを得た。このシートを135℃に加熱した後縦方向に5倍延伸した。

【0029】(2) MFRが2g/10分のポリプロピレン(三菱化学(株)社製)40重量%と前記製造例-1にて得られた平均粒径が0.7 $\mu$ mの炭酸カルシウムを60重量%を配合[ロ]し、押出機にて270℃で熔融混練させた後、(1)の項にて製造して得られた5倍延伸シートの両面に2台の押出機を用いて積層した。この3層構造の積層シートを155℃の温度に加熱した後、テンター延伸機を用いて横方向に8倍の延伸フィルムを得た。次いで春日電機(株)社製放電処理機を用いて50w/m<sup>2</sup>・分のコロナ処理を行って、3層構造の延伸フィルムを得た。この3層構造の延伸フィルムの各層([ロ]/[イ]/[ロ])の厚みは、20 $\mu$ m/60 $\mu$ m/20 $\mu$ mでベック平滑度800秒、密度0.78g/cm<sup>3</sup>、空孔率35%であった。

【0030】比較例-1

(1) MFRが0.8g/10分、融点が164℃(DSCピーク温度)、結晶化度67%のポリプロピレン(三菱化学(株)社製)70重量%、高密度ポリエチレン8重量%の混合物に、平均粒径1.5 $\mu$ mの乾式粉碎された炭酸カルシウム(日石カルシウム(株)社製)を22重量%を配合[イ]し、270℃に設定した押出機にて熔融混練した後、シート状に押し出し、冷却装置により50℃まで冷却して、無延伸シートを得た。このシートを135℃に加熱した後、縦方向に5倍延伸した。

【0031】(2) MFRが2g/10分のポリプロピレン(三菱化学(株)社製)40重量%と平均粒径が1.5 $\mu$ mの乾式粉碎された重質炭酸カルシウム(日石カルシウム(株)社製)を60重量%を配合[ロ]し、押出機にて270℃で熔融混練させた後、(1)の項にて製造して得た5倍延伸シートの両面に2台の押出機を用いて積層した。この3層構造の積層シートを155℃の温度に加熱した後、テンター延伸機を用いて横方向に8倍の延伸フィルムを得た。次いで春日電機(株)社製放電処理機を用いて50w/m<sup>2</sup>・分のコロナ処理を行って、3層構造の延伸フィルムを得た。この3層構造の延伸フィルムの各層([ロ]/[イ]/[ロ])の厚みは、20 $\mu$ m/60 $\mu$ m/20 $\mu$ mでベック平滑度450秒、密度0.70g/cm<sup>3</sup>、空孔率41%であった。

【0032】比較例-2

(1) MFRが0.8g/10分、融点が164℃(DSCピーク温度)、結晶化度67%のポリプロピレン

(三菱化学(株)社製)70重量%、高密度ポリエチレン8重量%の混合物に、平均粒子径 $0.15\mu\text{m}$ の合成された軽質炭酸カルシウム(日石カルシウム(株)社製)を22重量%を配合〔イ〕し、 $270^\circ\text{C}$ に設定した押出機にて熔融混練した後、シート状に押し出し、冷却装置により $50^\circ\text{C}$ まで冷却して、無延伸シートを得た。このシートを $135^\circ\text{C}$ に加熱した後、縦方向に5倍延伸した。

【0033】(2) MFRが $2\text{g}/10\text{分}$ のポリプロピレン(三菱化学(株)社製)40重量%と平均粒径が $0.15\mu\text{m}$ の合成された軽質炭酸カルシウム(日石工業(株)社製)を60重量%を配合〔ロ〕し、押出機にて $270^\circ\text{C}$ で熔融混練させた後、(1)の項にて製造して得られた5倍延伸シートの両面に2台の押出機を用いて積層した。この3層構造の積層シートを $155^\circ\text{C}$ の温度に加熱した後、テンター延伸機を用いて横方向に8倍の延伸フィルムを得た。次いで春日電機(株)社製放電処理機を用いて $50\text{w}/\text{m}^2 \cdot \text{分}$ のコロナ処理を行って、3層構造の延伸フィルムを得た。この3層構造の延伸フィルムの各層〔ロ〕／〔イ〕／〔ロ〕の厚みは、 $20\mu\text{m}/60\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ であった。

#### 【0034】実施例-2～6

実施例-1の各層の配合〔イ〕、〔ロ〕を表-1記載のものに変更した以外は実施例-1に記載の方法と同様の方法で積層延伸フィルムを得た。

#### 実施例7

MFRが $2\text{g}/10\text{分}$ 、融点が $164^\circ\text{C}$ (DSCピーク温度)、結晶化度87%のポリプロピレン(三菱化学(株)社製)70重量%、高密度ポリエチレン8重量%の混合物に、前記製造例-2にて得られた平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを22重量%配合した物を〔イ〕とし、MFRが $20\text{g}/10\text{分}$ のポリプロピレン(三菱化学(株)社製)40重量%と前記製造例-2にて得られた平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを60重量%配合した物を〔ロ〕とし、これらを別々の押出機にて $270^\circ\text{C}$ で熔融混練し、配合物〔イ〕が中心層に、配合物〔ロ〕がその両側になる様に積層して共押し出し、冷却装置により冷却して無延伸の3層構造のシートを得た。次いでこのシートを $135^\circ\text{C}$ に加熱した後、縦方向に5倍延伸した1軸延伸フィルムを得た。更にこのフィルム表面に春日電機(株)社製放電処理機を用いて $50\text{w}/\text{m}^2 \cdot \text{分}$ のコロナ処理を行って、3層構造の延伸フィルムを得た。この3層構造の延伸フィルムの各層〔ロ〕／〔イ〕／〔ロ〕の厚みは、 $20\mu\text{m}/60\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ で、ベック平滑度950秒、密度 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ 、空孔率29%であった。

#### 【0035】実施例-8

実施例-7の配合及び層構造〔ロ〕／〔イ〕／〔ロ〕は、同条件で各層の厚みを変更した他は実施例-7と同方法で3層構造の1軸延伸シートを得た。次いで、 $15$

$5^\circ\text{C}$ に加熱したテンター延伸機を用いて横方向に8倍の延伸を行って3層構造の2軸延伸フィルムを得た。更にこのフィルム表面に春日電機(株)社製放電処理機を用いて $50\text{w}/\text{m}^2 \cdot \text{分}$ のコロナ処理を行って、3層構造の延伸フィルムを得た。この3層構造の延伸フィルムの各層〔ロ〕／〔イ〕／〔ロ〕の厚みは、 $15\mu\text{m}/50\mu\text{m}/15\mu\text{m}$ でベック平滑度2000秒、密度 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 、空孔率42%であった。

#### 【0036】比較例-3～4

実施例-7の記載の方法に於いて配合物〔イ〕、〔ロ〕を表-2に記載のものに変更した以外は、実施例-7記載の方法と同様の方法にて積層延伸フィルムを得た。

#### 【0037】比較例-5～6

実施例-8記載の方法に於いて配合物〔イ〕、〔ロ〕を表-2に記載のものに変更した以外は、実施例-8に記載の方法と同様の方法にて積層延伸フィルムを得た。

#### 【0038】実施例9、10、比較例-7

実施例1及び実施例7及び比較例1で得た合成紙の表面に、キャノン(株)の水性インクジェットプリンターを用い、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのカラー印刷を施し、インクを乾燥した時間を調べたところ各々、20秒、30秒、70秒であった。次いで、いずれの色も発色が十分であることを確認した後、印字された合成紙の一部に、ニチバン(株)製粘着テープ「セロテープ」(商品名)を印字面上に強く接着させ、次いで接着面に沿ってすばやく粘着テープを剥離し、合成紙面上のインクの残留程度を目視判定したところ、いずれもインク残存率95～100%で良好であった。一方、印字された合成紙を5分間流水中に浸した後、乾燥して画像の残存の程度と、合成紙のしわの発生状況を調べたところ、いずれも残存画像良好、しわの発生なしであった。

【0039】〔評価法〕合成紙の評価方法は以下の方法によって実施した。

〔光沢度〕: JIS P-8142(75度)で測定した。

〔表面層膜切れ〕合成紙の表面を肉眼及び拡大倍率10倍の拡大鏡で観察し下記の基準で判定した。

ナシ: 肉眼及び拡大鏡に於いても表面に膜切れがない。

微少: 肉眼では確認できないが、拡大鏡では僅かに膜切れがみえる。実用上は問題ない。

有り: 肉眼でも僅かにみえる。拡大鏡で膜切れが確認される。実用上問題有る。

多: 肉眼でもはっきりと膜切れが確認される。実用上使用出来ない。

【0040】(オフセット印刷性)合成紙を菊半裁に500枚断裁し、次いでオフセット印刷機(三菱重工(株)製ダイヤ2型)で $20^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%雰囲気下に於いてオフセット印刷を実施した。

<インク密着性>オフセット印刷されたサンプルのインク表面に粘着テープ(ニチバン(株)製粘着テープ「セ

ロテープ」(商品名)を貼り付け、十分に押しつけた後、粘着テープを一定の速度及び角度で引き剥がし、インクの取られ方を下記の基準により判定した。

◎：フィルムの材料部が破壊される。

○：インクが僅かに剥がれるが、実用上問題ない。

△：インクのほとんどが剥がれるが、剥離するとき抵抗がある。実用上問題ある。

×：インク全量が剥がされ、剥離するときの抵抗もない。実用上使用出来ない。

【0041】＜インク転移濃度＞黒インクの網点率100%部(ベタ部)を印刷した箇所を印刷濃度計(サカタインクス(株)マクベス900)で測定した。測定濃度を下記基準により判定した。

◎：測定濃度が1.5以上のもの

○：測定濃度が1.2～1.5のもの、実用上問題ない。

△：測定濃度が0.9～1.2のもの、実用上問題。

×：測定濃度が0.9以下のもの、実用上使用出来ない。

【0042】＜紙粉＞500枚印刷終了後にブランケット上に堆積した紙粉の程度を目視にて下記基準で判定した。

◎：ほとんど付着が認められない。

○：僅かに付着は見られるが、印刷物に影響ない。

△：付着している。僅かに印刷物にも影響がでる量。

×：多量に付着している。印刷物に大きく影響する量。

【0043】(グラビヤ印刷性)合成紙をAサイズに断裁し、#8ロッドバーを用いてグラビヤインキ(東洋インキ(株)製CCST-16紅)を印刷した。印刷後室内に1日放置後に下記評価を行った。

＜インク密着性＞印刷されたサンプルのインク表面に粘着テープ(ニチバン(株)製粘着テープ「セロテープ」(商品名)を貼り付け、十分に押しつけた後、粘着テープを一定の速度及び角度で引き剥がし、インクの取られ方を下記基準により判定した。

◎：フィルムの材料部が破壊される。

○：インクが僅かに剥がれるが、実用上問題ない。

△：インクのほとんどが剥がれるが、剥離するとき抵抗がある。実用上問題ある。

×：インク全量が剥がされ、剥離するときの抵抗もない。実用上使用出来ない。

＜白ヌケ＞印刷された2枚のサンプルの印刷面に肉眼で確認出来る程度の白くインクが抜けた個数を数えた。

【0044】

【表1】

表-1

	配合物 (イ)				配合物 (ロ)				表面物性			印刷適性				印刷の延伸												
	配合量 (重量%)				配合量 (重量%)				光沢	表面膜切	(%)	密着	濃度	紙粉	密着	白粉	構成											
	PP E 炭酸粉 <sub>25%</sub> A				PP P 炭酸粉 <sub>25%</sub> A																							
	PP	E	炭酸粉 <sub>25%</sub> A	粒径 (μm)	PP	P	炭酸粉 <sub>25%</sub> A	粒径 (μm)																				
実施例-1	70	8	22	製造例-1	1.5	40	60	製造例-1	1.5	20	ナシ	◎	○	○	◎	2	1軸											
実施例-2	70	8	22	製造例-2	1.0	40	60	製造例-2	1.0	25	ナシ	◎	◎	◎	◎	3	2軸											
実施例-3	70	8	22	製造例-3	0.4	40	60	製造例-3	0.4	33	微少	◎	◎	◎	◎	5	1軸											
実施例-4	55	8	27	製造例-1	1.5	60	40	製造例-3	0.4	50	ナシ	○	◎	◎	○	1												
実施例-5	60	8	32	製造例-1	1.5	80	70	製造例-1	1.5	15	微少	◎	○	○	◎	5												
実施例-6	70	8	22	製造例-1	1.5	50	50	製造例-4	1.0	25	ナシ	○	◎	○	○	1												
比較例-1	70	8	22	乾式炭粉	1.5	40	60	乾式炭粉	1.0	20	ナシ	△	○	△	○	3												
比較例-2	70	8	22	軽質炭粉	0.15	40	60	軽質炭粉	0.15	5	多	△	△	△	△	20												

【0045】

【表2】

PP:プロピレン単重合体、PE:高密度ポリエチレン

表-2

	配合物 (イ)				配合物 (ロ)		表面物性		印刷適性				層の延伸 構成	
	配合量 (重量%)				配合量 (重量%)		光沢 表面 (%)	膜切 (%)	密着 濃度	紙粉	密着 白粉			
	PP	PE	炭酸ナトリウム	粒径(μm)	PP	炭酸ナトリウム						粒径(μm)		
実施例-7	70	8	22 製造例-1	1.0	40	60 製造例-1	1.0	25	ナシ	◎	◎	◎	1	3層1軸
実施例-8	70	8	22 製造例-1	1.0	40	60 製造例-1	1.0	35	ナシ	◎	◎	◎	2	3層2軸
比較例-3	70	8	22 乾式炭粉	1.5	40	60 乾式炭粉	1.5	25	微少	△	◎	○	2	3層1軸
比較例-4	70	8	22 軽質炭粉	0.15	40	60 軽質炭粉	0.15	6	微少	○	△	○	16	
比較例-5	70	8	22 乾式炭粉	1.5	40	60 乾式炭粉	1.5	30	ナシ	△	△	○	5	3層2軸
比較例-6	70	8	22 軽質炭粉	0.15	40	60 軽質炭粉	0.15	15	多	△	△	△	20	

## 【0046】

【発明の効果】表1および表2から見られるように、本発明による合成紙は、オフセット印刷においても、グラビア印刷においても、インクの密着性がよく、紙粉トラブルもなく美しい印刷ができることが判る。



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10204196 A**(43) Date of publication of application: **04.08.98**

(51) Int. Cl

**C08J 9/00**(21) Application number: **09010484**(22) Date of filing: **23.01.97**(71) Applicant: **OJI YUKA SYNTHETIC PAPER CO LTD**(72) Inventor: **YAMANAKA MASATSUKI****(54) SYNTHETIC PAPER EXCELLENT IN PRINTABILITY****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain synthetic paper suited for paper not suffering from a reduction in the density of writing, being excellent in ink driability and suited for offset printing, gravure printing, ink jet recording, etc., by stretching at a specified temperature a resin film based on a composition containing a crystalline polyolefin resin and calcium carbonate wet-ground in the presence of a dispersant and having a specified particle.

**SOLUTION:** A resin film based on a resin composition

containing 30-80wt.% crystalline polyolefin resin and 70-20wt.% calcium carbonate particles having a mean particle diameter of 0.3-2 $\mu$ m is stretched at a temperature lower than the melting point of the crystalline polyolefin. The calcium carbonate particles are obtained by wet-grinding 100 pts.wt. calcium carbonate in an aqueous medium in the presence of 0.05-2 pts.wt. dispersant comprising a copolymer comprising 10-95mol% amine salt selected from a diallylamine salt and an alkylarylamine salt and 90-5mol% amide selected from acrylamide and methacrylamide and drying the product of grinding.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204196

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 J 9/00

識別記号

C E S

F I

C 0 8 J 9/00

C E S A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-10484

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月23日

(71) 出願人 000122313

王子油化成紙株式会社

東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地

(72) 発明者 山中 昌月

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田23番地 王

子油化成紙株式会社鹿島工場内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 印刷性に優れた合成紙

(57) 【要約】

【課題】 オフセット印刷性に優れ、かつインクジェットインクの定着能に優れたポリオレフィン系樹脂延伸フィルムよりなる合成紙を提供する。

【解決手段】 (A) 結晶性ポリオレフィン樹脂30～80重量%、(B) 炭酸カルシウム粒子をカチオン性共重合体分散剤の存在下、水性媒体中で湿式粉碎し乾燥した平均粒子径が0.3～2  $\mu$ mの炭酸カルシウム粒子70～20重量%を含有する樹脂組成物を基材とする樹脂フィルムを、延伸して得られる合成紙。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 結晶性ポリオレフィン樹脂30～80重量%、(B) 炭酸カルシウム粒子100重量部を、ジアルリルアミン塩およびアルキルアリルアミン塩より選ばれたアミン塩10～95モル%とアクリルアミドおよびメタクリルアミドより選ばれたアミド90～5モル%との共重合体よりなる分散剤0.05～2重量部の存在下、水性媒体中で湿式粉碎し、次いで乾燥した平均\*

\*粒子径が0.3～2 $\mu$ mの炭酸カルシウム粒子70～20重量%を含有する樹脂組成物を基材とする樹脂フィルムを、上記成分Aの結晶性ポリオレフィン樹脂の融点より低い温度で延伸して得られる延伸樹脂フィルムよりなる合成紙。

【請求項2】 合成紙の次式で示される空孔率が10～50%である請求項1記載の合成紙。

【数1】

$$\text{空孔率 (\%)} = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100 \quad \cdots (1)$$

$\rho_0$  : 延伸前の樹脂フィルムの密度

$\rho$  : 延伸後の樹脂フィルムの密度

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にオフセット印刷性に優れ、かつインクジェットインクの定着性に優れたポリオレフィン系樹脂延伸フィルムよりなる合成紙に関するものである。

【0002】

【従来の技術】平均粒径0.8～4 $\mu$ mの炭酸カルシウム粉末を含有するポリプロピレン、高密度ポリエチレン等の結晶性ポリオレフィン樹脂組成物を基材とする延伸フィルムよりなる合成紙は知られており(特公昭60-36173号公報、特公平1-56091号公報)市販品としても王子油化合成紙(株)よりユボFPG、ユボKPG、ユボSGG等の商品名で、また、英国BXL社よりPolyart IIの商品名で市販されている。

【0003】かかる合成紙に使用されている炭酸カルシウム粉末としては、乾式粉碎の平均粒径1～10 $\mu$ mの重質炭酸カルシウム、この乾式粉碎の粒子を所望の粒径0.5～1 $\mu$ mに篩い分け、あるいは分級したもの、合成法により得られた粒径0.03～0.2 $\mu$ mのコロイダル炭酸カルシウム、乾式粉碎の重質炭酸カルシウム粉末の表面を脂肪酸金属塩で表面処理したもの、アニオン系ポリマー分散剤を用いて炭酸カルシウムを水性媒体中に分散し、湿式粉碎した後、乾燥して得た分散剤付着炭酸カルシウム粒子が用いられている。乾式粉碎して得られた重質炭酸カルシウム粒子はその平均粒径が1 $\mu$ m以上と大きいと、フィルムの延伸により重質炭酸カルシウム粒子を核として発生した空孔(ボイド)、表面亀裂が大きく、オフセット印刷するとインクが亀裂内深くに浸透して色沈み(インク沈み)が生じるので、ポスター用紙等の高級印刷には向いておらず、名刺、書籍用紙等の汎用印刷用紙にしか利用できない。

【0004】更に、脂肪酸金属塩などを乾式粉碎中に表面処理したものは、ポリオレフィンへ配合した場合に炭酸カルシウム粒子の分散性の向上効果はあるものの、色沈み防止には効果がない。更にアニオン系の分散剤を用

いて水性媒体中に分散した炭酸カルシウム粒子を粉碎処理し、乾燥して得たものは1次粒子への解砕が困難であり2次凝集が多く、合成紙への使用は困難であった。また軽質炭酸カルシウムは平均粒径が0.2 $\mu$ m以下と小さい為、にポリオレフィン樹脂へ配合した場合分散不良による2次凝集が多く発生し、延伸されて合成紙の表面に大きな突起物となって現れる為、高精度の印刷ができない等の欠点があった(特公平6-55549号公報、同5-51900号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、色沈みがなく、インク乾燥性に優れるオフセット印刷用紙、グラビア印刷用紙、インクジェット記録用紙等の用途に適した合成紙の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(A) 結晶性ポリオレフィン樹脂30～80重量%、

(B) 炭酸カルシウム粒子100重量部を、ジアルリルアミン塩およびアルキルアリルアミン塩より選ばれたアミン塩10～95モル%とアクリルアミドおよびメタクリルアミドより選ばれたアミド90～5モル%との共重合体よりなる分散剤0.05～2重量部の存在下、水性媒体中で湿式粉碎し、次いで乾燥した平均粒子径が0.3～2 $\mu$ mの炭酸カルシウム粒子70～20重量%を含有する樹脂組成物を基材とする樹脂フィルムを、上記成分Aの結晶性ポリオレフィン樹脂の融点より低い温度で延伸して得られる延伸樹脂フィルムよりなる合成紙を提供するものである。

【0007】

【作用】炭酸カルシウムの平均粒径を0.3～2 $\mu$ mと調整することにより、表面の亀裂の径、深さがインクの乾燥性に適し、かつ、色沈みのない程度に調整できる。又、炭酸カルシウムの表面には窒素含有カチオン系ポリマーの分散剤が付着しているため、インクの合成紙への密着性も良好となる。

【0008】

【発明の実施の形態】

(A) 結晶性ポリオレフィン：合成紙の基材樹脂の結晶

性ポリオレフィンとしては、結晶化度が10~75%、好ましくは20~75%のもので、炭素数が2~8の $\alpha$ -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、3-メチルペンテン-1等の単独重合体、およびこれら $\alpha$ -オレフィンの2種~5種の共重合体が挙げられる。

【0009】共重合体は、ランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。具体的には、密度が0.890~0.970 g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート(190℃、2.16 kg荷重)が1~10 g/10分の分岐ポリエチレン、直鎖状ポリエチレン；メルトフローレート(230℃、2.16 kg荷重)が0.2~8 g/10分のプロピレン単独重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・エチレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・4-メチルペンテン-1共重合体、プロピレン・3-メチルペンテン-1共重合体、ポリブテン-1、ポリ(4-メチルペンテン-1)、プロピレン・エチレン・3-メチルペンテン-1共重合体等が挙げられる。これらの中でもプロピレン単独重合体、密度0.950~0.970 g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレンが安価で、結晶化度が高いので好ましい。

【0010】(B) 湿式粉碎炭酸カルシウム粒子：

(B) 成分の湿式粉碎炭酸カルシウム粒子は、好ましくは、粒径が0.5~10  $\mu$ mと比較的大きい、重質炭酸カルシウム粒子100重量部を、ジアリルアミン塩およびアルキルアリルアミン塩より選ばれたアミン塩10~95モル%とアクリルアミドおよびメタクリルアミド90~5モル%との共重合体よりなるカチオン性共重合体分散剤0.05~2重量部の存在下、水性媒体中で湿式粉碎し、次いで乾燥して得た平均粒子径が0.3~2  $\mu$ mの炭酸カルシウムである。原料の炭酸カルシウムとしては、乾式粉碎により得た重質炭酸カルシウム粒子、分級、篩い分けされた重質炭酸カルシウム粒子が好適に使用される。

【0011】この炭酸カルシウム粒子を水性媒体中に分散させる水溶性のカチオン系共重合体は、ジアリルアミン塩およびアルキルアリルアミン塩より選ばれたアミン塩(a)10~95モル%、好ましくは50~80モル%とアクリルアミドおよびメタクリルアミドより選ばれたアミド(b)90~5モル%、好ましくは50~20モル%との共重合体である。分散剤を構成するアルキルアリルアミン塩としては、炭素数1~8のアルキル基、好ましくは炭素数1~4のアルキル基を有するものがあげられる。又、ジアリルアミン及びアルキルアリルアミンの塩としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸などの無機酸や有機酸との塩があげられる。この水溶性カチオン性共重合体の分散剤の原料は、重合性のアミン塩(a)とアミド(b)の他に、他の共重合性単量体、例えばスチレ

ン、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステルなどを用いてもよい。該カチオン性共重合体分散剤の極限粘度は通常0.05~3.00、好ましくは0.10~1.80、特に好ましくは0.15~0.70である。該カチオン性共重合体分散剤は、特開平5-263010号公報に記載の方法により製造することができる。

10 【0012】重質炭酸カルシウム：上記カチオン性共重合体分散剤の存在下で重質炭酸カルシウムを湿式粉碎する。具体的には、重質炭酸カルシウム/水性媒体(好ましくは水)との重量比が70/30~30/70、好ましくは60/40~40/60の範囲となるように重質炭酸カルシウムに水性媒体を加え、ここにカチオン性共重合体分散剤を固形分として、重質炭酸カルシウム100重量部当たり0.05~2重量部、好ましくは0.1~1重量部添加し、常法により湿式粉碎する。又は、上記範囲の量となるカチオン性共重合体分散剤を予め溶解してなる水性媒体を重質炭酸カルシウムと混合し、常法により湿式粉碎する。湿式粉碎は、バッチ式でも連続式でもよく、サンドミル、アトライター、ボールミルなどの粉碎媒体を使用したミルなどが使用するのが好ましい。このように湿式粉碎することにより、平均粒径が2  $\mu$ m以下、好ましくは平均粒径1~0.3  $\mu$ mのものが得られる。

30 【0013】次いで、湿式粉碎品を乾燥するが、乾燥前に、分級工程を設けて、350メッシュオンといった粗粉を除くことができる。乾燥は、熱風乾燥、噴霧乾燥など公知の方法により行うことができるが、媒体流動乾燥により行うのが好ましい。媒体流動乾燥は、乾燥塔内で熱風により流動化状態にある媒体粒子群(流動層)にスラリー状物質を供給し、供給されたスラリー状物質は、活発に流動化している媒体粒子の表面に膜状に付着しながら流動層内に分散され、熱風による乾燥作用を受けることにより各種物質を乾燥する方法である。このような媒体流動乾燥は、例えば、株式会社奈良機械製作所製の媒体流動乾燥装置、メディア スラードライヤーなどを用いて容易に行うことができる。この媒体流動乾燥を用いると乾燥と凝集粒子の一次粒子化が同時に行われるので好ましい。

40 【0014】この方法により得られた湿式粉碎スラリーを媒体流動乾燥すると、粗粉量が極めて少ない炭酸カルシウム微粉体を得られる。しかしながら、媒体流動乾燥後、所望の方法で粒子の粉碎と分級とを行うことができる。一方、媒体流動乾燥の代わりに、通常の熱風乾燥により湿式粉碎品を乾燥した場合には、得られたケーキをさらに所望の方法で粒子の粉碎と分級とを行うのがよい。この方法により得られた湿式粉碎品の乾燥ケーキは、潰れ易く、容易に炭酸カルシウム微粉体を得ること

ができる。従って、乾燥ケーキを粉碎することなく、製品とすることができる。

【0015】組成：フィルム基材は、(A) 結晶性ポリオレフィン樹脂30～80重量%、好ましくは45～80重量%に、(B) 上記湿式粉砕法により得られた平均粒径0.3～2μm、好ましくは0.5～1μmの炭酸カルシウム粒子70～20重量%、好ましくは55～20重量%を含有する。

【0016】結晶性ポリオレフィン樹脂(A)が30重量%未満或は、炭酸カルシウム粒子が70重量%を越えては肉厚が均一なフィルムを製造することが困難である。又、結晶性ポリオレフィン樹脂が80重量%を越えては、或は炭酸カルシウム粒子が20重量%未満ではインクの乾燥性の促進、インクの密着性の向上が期待できない。

【0017】これら(A)、(B)成分の他に、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ナイロン6、ナイロン66等のポリオレフィン樹脂(A)の融点よりは高い融点(例えば2\*

\*10～300℃)を有する有機フィラーを5～30重量%、平均粒径1.5μm以下の酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム等の顔料を10重量%以下配合してもよい。更に必要により熱安定剤、紫外線吸収剤、オレイン酸等の分散剤、滑剤等を配合してもよい。

【0018】合成紙の製造：(A) 結晶性ポリオレフィン樹脂30～80重量%と(B) 上記炭酸カルシウム粒子70～20重量%を含有する樹脂組成物を基材とする樹脂フィルムを上記成分Aの結晶性ポリオレフィン樹脂の融点より低い温度、好ましくは3～60℃低い温度で一軸方向、又は二軸方向に延伸することにより、フィルム表面に微細な亀裂が、フィルム内部に微細な空洞(ボイド)を有する微多孔性の延伸樹脂フィルムよりなる合成紙が得られる。この合成紙は次式で示される空隙率が10～50%、密度0.650～1.20g/cm<sup>3</sup>、不透明度80%以上、バック平滑度が50～2,500秒である物性を有する。

【0019】

【数2】

$$\text{空隙率(\%)} = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100 \quad \dots (1)$$

【0020】

$\rho_0$  : 延伸前の樹脂フィルムの密度

$\rho$  : 延伸後の樹脂フィルムの密度

この合成紙は、単層構造でも、上記延伸フィルムの層を最外層とし、これと他の樹脂フィルムとの積層フィルム構造であってもよい。積層フィルムの例としては、例えば炭酸カルシウム微細粉末を0～40重量%、好ましくは3～33重量%含有するポリオレフィン樹脂フィルムを、該樹脂の融点より低い温度で一方向に延伸して得られる一軸方向に配向したフィルムの両面に、(A) 結晶性ポリオレフィン30～80重量%、(B) 成分の炭酸カルシウム粒子を70～20重量%含有するポリオレフィン樹脂の溶融フィルムを積層し、次いで前記方向と直角の方向にこの積層フィルムを延伸することにより、紙状層(表・裏)が一軸方向に配向し、微細な空隙を多数有するフィルムであり、基材層が二軸方向に配向した積層構造物の合成紙が得られる。

【0021】合成紙の肉厚は、30～300μm、好ましくは60～200μmである。又、接着剤を用いて貼合することにより肉厚1mmのものも得ることができる。延伸倍率は縦、横方向とも4～10倍が好ましく、延伸温度は樹脂がホモポリプロピレン(融点164～167℃)の場合は140～162℃、高密度ポリエチレン(融点121～134℃)の場合は110～130℃である。この合成紙は、オフセット印刷用紙、グラビア印刷用紙、水性インクジェット記録用紙、ホットメルトインクジェット記録用紙として有用である。

【0022】

【実施例】以下に示す実施例によって、本発明を更に具体的に説明する。

【水溶性カチオン性共重合体(分散剤)の製造】

<参考例-1>還流冷却器、温度計、滴下ロート、攪拌装置およびガス導入管を備えた反応器にジアルルアミン塩酸塩(60%)500部とアクリルアミド(40%)200部を入れ、窒素ガスを流入させながら系内温度を50℃に昇温した。攪拌下で重合開始剤、2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド(10%)40部を2時間おきに4回に分けて加えた。10時間反応し粘調な淡黄色液状物を得た。これを50g採り、500mlのアセトン中に注ぐと白色の沈殿を生じた。沈殿を濾別し、更に2回、100mlのアセトンで、よく洗浄した後、真空乾燥して白色固体状の水溶性カチオン性共重合体分散剤を得た。得られた共重合体の、GPCより求めた重量平均分子量は65万であった。

【0023】<参考例-2>還流冷却器、温度計、滴下ロート、攪拌装置およびガス導入管を備えた反応器にジアルルアミン塩酸塩(60%)200部とアクリルアミド(40%)40部及び水220部を入れ、窒素ガスを流入させながら系内温度を60℃に昇温した。攪拌下で重合開始剤、2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド(10%)40部を2時間おきに4回に分けて加えた。最初の開始剤を加えて1.5時間後から滴下ロートでアクリルアミド(18%)280

部を4時間にわたり滴下した。開始剤添加終了後2時間反応を続け粘調な淡黄色液状物を得た。これを50g採り、500mlのアセトン中に注ぐと白色の沈殿を生じた。沈殿を濾別し、更に2回、100mlのアセトンで、よく洗浄した後、真空乾燥して白色固体状の水溶性カチオン性共重合体分散剤を得た。得られた共重合体の、GPCより求めた重量平均分子量は26万であった。

【0024】(表面処理重質炭酸カルシウムの製造)

＜製造例-1＞平均粒径30 $\mu$ mの粗粒重質炭酸カルシウム(日本セメント社製乾式粉碎品)と水との重量比が40/60となるように配合し、ここに前記参考例-1で製造した水溶性カチオン性共重合体分散剤を、重質炭酸カルシウム100重量部当たり0.06重量部加え、テーブル式アトライター型媒体攪拌ミルを用いて $\phi$ 2.0mmのガラスビーズ、充填率170%、周速10m/秒で湿式粉碎した。次いで350メッシュのスクリーンを通して分級し、350メッシュを通過したスラリーを(株)奈良機械製作所MSD-200媒体流動乾燥機で乾燥した。得られた炭酸カルシウムをマイクロトラック(日機装(株)社製)で測定した平均粒径は1.5 $\mu$ mであった。

【0025】＜製造例-2＞前記製造例-1と同様の割合に配合し、アトライター型媒体攪拌ミルの条件の内、直径1.5mmのガラスビーズを用い攪拌時間を延長した他は製造例-1と同様にして湿式粉碎した重質炭酸カルシウムを得た。得られた炭酸カルシウムをマイクロトラックで測定した平均粒径は1.0 $\mu$ mであった。

【0026】＜製造例-3＞前記製造例-1と同様の割合に配合し、アトライター型媒体攪拌ミルの条件の内、直径1.0mmのガラスビーズを用い製造例-2より更に攪拌時間を延長した他は製造例-1と同様にして湿式粉碎した重質炭酸カルシウムを得た。得られた炭酸カルシウムをマイクロトラックで測定した平均粒径は0.4 $\mu$ mであった。

【0027】＜製造例-4＞平均粒径30 $\mu$ mの粗粒重質炭酸カルシウム(日本セメント社製乾式粉碎品)と水との重量比が40/60となるように配合し、ここに前記参考例-2で製造した水溶性カチオン性共重合体分散剤を、重質炭酸カルシウム100重量部当たり0.06重量部加え、テーブル式アトライター型媒体攪拌ミルを用いて $\phi$ 1.5mmのガラスビーズ、充填率170%、周速10m/秒で湿式粉碎した。次いで350メッシュのスクリーンを通して分級し、350メッシュを通過したスラリーを(株)奈良機械製作所MSD-200媒体流動乾燥機で乾燥した。得られた炭酸カルシウムをマイクロトラックで測定した平均粒径は1.0 $\mu$ mであった。

【0028】実施例-1

(1) MFRが0.8g/10分、融点が164℃(D

SCピーク温度)、結晶化度67%のポリプロピレン(三菱化学(株)社製)70重量%、高密度ポリエチレン5重量%の混合物に前記製造例-1にて得られた平均粒径1.5 $\mu$ mの炭酸カルシウムを22重量%を配合【イ】し、270℃に設定した押出機にて熔融混練した後、シート状に押し出し、冷却装置にて50℃まで冷却して無延伸シートを得た。このシートを135℃に加熱した後縦方向に5倍延伸した。

【0029】(2) MFRが2g/10分のポリプロピレン(三菱化学(株)社製)40重量%と前記製造例-1にて得られた平均粒径が0.7 $\mu$ mの炭酸カルシウムを60重量%を配合【ロ】し、押出機にて270℃で熔融混練させた後、(1)の項にて製造して得られた5倍延伸シートの両面に2台の押出機を用いて積層した。この3層構造の積層シートを155℃の温度に加熱した後、テンター延伸機を用いて横方向に8倍の延伸フィルムを得た。次いで春日電機(株)社製放電処理機を用いて50w/m<sup>2</sup>・分のコロナ処理を行って、3層構造の延伸フィルムを得た。この3層構造の延伸フィルムの各層(【ロ】/【イ】/【ロ】)の厚みは、20 $\mu$ m/60 $\mu$ m/20 $\mu$ mでバック平滑度800秒、密度0.78g/cm<sup>3</sup>、空孔率35%であった。

【0030】比較例-1

(1) MFRが0.8g/10分、融点が164℃(DSCピーク温度)、結晶化度67%のポリプロピレン(三菱化学(株)社製)70重量%、高密度ポリエチレン8重量%の混合物に、平均粒径1.5 $\mu$ mの乾式粉碎された炭酸カルシウム(日石カルシウム(株)社製)を22重量%を配合【イ】し、270℃に設定した押出機にて熔融混練した後、シート状に押し出し、冷却装置により50℃まで冷却して、無延伸シートを得た。このシートを135℃に加熱した後、縦方向に5倍延伸した。

【0031】(2) MFRが2g/10分のポリプロピレン(三菱化学(株)社製)40重量%と平均粒径が1.5 $\mu$ mの乾式粉碎された重質炭酸カルシウム(日石カルシウム(株)社製)を60重量%を配合【ロ】し、押出機にて270℃で熔融混練させた後、(1)の項にて製造して得た5倍延伸シートの両面に2台の押出機を用いて積層した。この3層構造の積層シートを155℃の温度に加熱した後、テンター延伸機を用いて横方向に8倍の延伸フィルムを得た。次いで春日電機(株)社製放電処理機を用いて50w/m<sup>2</sup>・分のコロナ処理を行って、3層構造の延伸フィルムを得た。この3層構造の延伸フィルムの各層(【ロ】/【イ】/【ロ】)の厚みは、20 $\mu$ m/60 $\mu$ m/20 $\mu$ mでバック平滑度450秒、密度0.70g/cm<sup>3</sup>、空孔率41%であった。

【0032】比較例-2

(1) MFRが0.8g/10分、融点が164℃(DSCピーク温度)、結晶化度67%のポリプロピレン

(三菱化学(株)社製)70重量%、高密度ポリエチレン8重量%の混合物に、平均粒子径 $0.15\mu\text{m}$ の合成された軽質炭酸カルシウム(日石カルシウム(株)社製)を22重量%を配合[イ]し、 $270^\circ\text{C}$ に設定した押出機にて熔融混練した後、シート状に押し出し、冷却装置により $50^\circ\text{C}$ まで冷却して、無延伸シートを得た。このシートを $135^\circ\text{C}$ に加熱した後、縦方向に5倍延伸した。

【0033】(2)MFRが $2\text{g}/10$ 分のポリプロピレン(三菱化学(株)社製)40重量%と平均粒径が $0.15\mu\text{m}$ の合成された軽質炭酸カルシウム(日石工業(株)社製)を60重量%を配合[ロ]し、押出機にて $270^\circ\text{C}$ で熔融混練させた後、(1)の項にて製造して得られた5倍延伸シートの両面に2台の押出機を用いて積層した。この3層構造の積層シートを $155^\circ\text{C}$ の温度に加熱した後、テンター延伸機を用いて横方向に8倍の延伸フィルムを得た。次いで春日電機(株)社製放電処理機を用いて $50\text{w}/\text{m}^2$ ・分のコロナ処理を行って、3層構造の延伸フィルムを得た。この3層構造の延伸フィルムの各層([ロ]/[イ]/[ロ])の厚みは、 $20\mu\text{m}/60\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ であった。

#### 【0034】実施例-2~6

実施例-1の各層の配合[イ]、[ロ]を表-1記載のものに変更した以外は実施例-1に記載の方法と同様の方法で積層延伸フィルムを得た。

#### 実施例7

MFRが $2\text{g}/10$ 分、融点が $164^\circ\text{C}$ (DSCピーク温度)、結晶化度87%のポリプロピレン(三菱化学(株)社製)70重量%、高密度ポリエチレン8重量%の混合物に、前記製造例-2にて得られた平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを22重量%配合した物を[イ]とし、MFRが $20\text{g}/10$ 分のポリプロピレン(三菱化学(株)社製)40重量%と前記製造例-2にて得られた平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを60重量%配合した物を[ロ]とし、これらを別々の押出機にて $270^\circ\text{C}$ で熔融混練し、配合物[イ]が中心層に、配合物[ロ]がその両側になる様に積層して共押し出し、冷却装置により冷却して無延伸の3層構造のシートを得た。次いでこのシートを $135^\circ\text{C}$ に加熱した後、縦方向に5倍延伸した1軸延伸フィルムを得た。更にこのフィルム表面に春日電機(株)社製放電処理機を用いて $50\text{w}/\text{m}^2$ ・分のコロナ処理を行って、3層構造の延伸フィルムを得た。この3層構造の延伸フィルムの各層([ロ]/[イ]/[ロ])の厚みは、 $20\mu\text{m}/60\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ で、バック平滑度950秒、密度 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ 、空孔率29%であった。

#### 【0035】実施例-8

実施例-7の配合及び層構造[ロ]/[イ]/[ロ]は、同条件で各層の厚みを変更した他は実施例-7と同方法で3層構造の1軸延伸シートを得た。次いで、15

$5^\circ\text{C}$ に加熱したテンター延伸機を用いて横方向に8倍の延伸を行って3層構造の2軸延伸フィルムを得た。更にこのフィルム表面に春日電機(株)社製放電処理機を用いて $50\text{w}/\text{m}^2$ ・分のコロナ処理を行って、3層構造の延伸フィルムを得た。この3層構造の延伸フィルムの各層([ロ]/[イ]/[ロ])の厚みは、 $15\mu\text{m}/50\mu\text{m}/15\mu\text{m}$ でバック平滑度2000秒、密度 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 、空孔率42%であった。

#### 【0036】比較例-3~4

10 実施例-7の記載の方法に於いて配合物[イ]、[ロ]を表-2に記載のものに変更した以外は、実施例-7記載の方法と同様の方法にて積層延伸フィルムを得た。

#### 【0037】比較例-5~6

実施例-8記載の方法に於いて配合物[イ]、[ロ]を表-2に記載のものに変更した以外は、実施例-8に記載の方法と同様の方法にて積層延伸フィルムを得た。

#### 【0038】実施例9, 10、比較例-7

20 実施例1及び実施例7及び比較例1で得た合成紙の表面に、キャノン(株)の水溶性インクジェットプリンターを用い、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのカラー印刷を施し、インクを乾燥した時間を調べたところ各々、20秒、30秒、70秒であった。次いで、いずれの色も発色が十分であることを確認した後、印字された合成紙の一部に、ニチバン(株)製粘着テープ「セロテープ」(商品名)を印字面上に強く接着させ、次いで接着面に沿ってすばやく粘着テープを剥離し、合成紙面上のインクの残留程度を目視判定したところ、いずれもインク残存率95~100%で良好であった。一方、印字された合成紙を5分間流水中に浸した後、乾燥して画像の残存の程度と、合成紙のしわの発生状況を調べたところ、いずれも残存画像良好、しわの発生なしであった。

30 【0039】〔評価法〕合成紙の評価方法は以下の方法によって実施した。

〔光沢度〕:JIS P-8142(75度)で測定した。

〔表面層膜切れ〕合成紙の表面を肉眼及び拡大倍率10倍の拡大鏡で観察し下記の基準で判定した。

ナシ:肉眼及び拡大鏡に於いても表面に膜切れがない。

微少:肉眼では確認できないが、拡大鏡では僅かに膜切れがみえる。実用上は問題ない。

40 有り:肉眼でも僅かにみえる。拡大鏡で膜切れが確認される。実用上問題有る。

多:肉眼でもはっきりと膜切れが確認される。実用上使用出来ない。

【0040】(オフセット印刷性)合成紙を菊半裁に500枚断裁し、次いでオフセット印刷機(三菱重工(株)製ダイヤ2型)で $20^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%雰囲気下に於いてオフセット印刷を実施した。

<インク密着性>オフセット印刷されたサンプルのインク表面に粘着テープ(ニチバン(株)製粘着テープ「セ

ロテープ」(商品名)を貼り付け、十分に押しつけた後、粘着テープを一定の速度及び角度で引き剥がし、インクの取られ方を下記の基準により判定した。

◎：フィルムの材料部が破壊される。

○：インクが僅かに剥がれるが、実用上問題ない。

△：インクのほとんどが剥がれるが、剥離するとき抵抗がある。実用上問題ある。

×：インク全量が剥がされ、剥離するときの抵抗もない。実用上使用出来ない。

【0041】＜インク転移濃度＞墨インクの網点率100%部(ベタ部)を印刷した箇所を印刷濃度計(サカタインクス(株)マクベス900)で測定した。測定濃度を下記基準により判定した。

◎：測定濃度が1.5以上のもの

○：測定濃度が1.2～1.5のもの、実用上問題ない。

△：測定濃度が0.9～1.2のもの、実用上問題。

×：測定濃度が0.9以下のもの、実用上使用出来ない。

【0042】＜紙粉＞500枚印刷終了後にブランケット上に堆積した紙粉の程度を目視にて下記基準で判定した。

◎：ほとんど付着が認められない。

○：僅かに付着は見られるが、印刷物に影響ない。

△：付着している。僅かに印刷物にも影響がでる量。

×：多量に付着している。印刷物に大きく影響する量。

【0043】(グラビヤ印刷性)合成紙をAサイズに断裁し、#8ロッドバーを用いてグラビヤインキ(東洋インキ(株)製CCST-16紅)を印刷した。印刷後室内に1日放置後に下記評価を行った。

＜インク密着性＞印刷されたサンプルのインク表面に粘着テープ(ニチバン(株)製粘着テープ「セロテープ」(商品名)を貼り付け、十分に押しつけた後、粘着テープを一定の速度及び角度で引き剥がし、インクの取られ方を下記基準により判定した。

◎：フィルムの材料部が破壊される。

○：インクが僅かに剥がれるが、実用上問題ない。

△：インクのほとんどが剥がれるが、剥離するとき抵抗がある。実用上問題ある。

×：インク全量が剥がされ、剥離するときの抵抗もない。実用上使用出来ない。

＜白ヌケ＞印刷された2枚のサンプルの印刷面に肉眼で確認出来る程度の白くインクが抜けた個数を数えた。

【0044】

【表1】

表-1

	配合物(イ)		配合物(ロ)		表面物性		印刷適性				層の延伸		
	PP	PE	PP	PE	光沢	膜切	密着	濃度	紙粉	密着	白粉	1軸	2軸
実施例-1	70	8	22	製造例-1	1.5	ナシ	◎	◎	◎	◎	◎	2	◎
実施例-2	70	8	22	製造例-2	1.0	ナシ	◎	◎	◎	◎	◎	3	◎
実施例-3	70	8	22	製造例-3	0.4	ナシ	◎	◎	◎	◎	◎	5	◎
実施例-4	65	8	27	製造例-1	1.5	ナシ	◎	◎	◎	◎	◎	1	◎
実施例-5	60	8	32	製造例-1	1.5	ナシ	◎	◎	◎	◎	◎	5	◎
実施例-6	70	8	22	製造例-1	1.5	ナシ	◎	◎	◎	◎	◎	1	◎
比較例-1	70	8	22	乾式皮粉	1.5	ナシ	△	△	△	△	△	3	△
比較例-2	70	8	22	乾式皮粉	0.15	多	△	△	△	△	△	20	△

PP：プロピレン単体重合体、PE：高密度ポリエチレン

【0045】

【表2】



【0046】  
【発明の効果】表1および表2から見られるように、本発明による合成紙は、オフセット印刷においても、グラビア印刷においても、インクの密着性がよく、紙粉トラブルもなく美しい印刷ができることが判る。

表-2

	配合物 (イ)				配合物 (ロ)				表面物性		印刷適性			層の延伸	
	配合量 (重量%)				配合量 (重量%)				光沢 (%)	表面	密着	濃度	紙粉	密着	白濁
	PP	PE	炭酸カルシウム	粒径 (μm)	PP	PE	炭酸カルシウム	粒径 (μm)							
実施例-7	70	8	22	製造例-1	40	60	製造例-1	1.0	25	ナシ	◎	◎	◎	◎	1
実施例-8	70	8	22	製造例-1	40	60	製造例-1	1.0	35	ナシ	◎	◎	◎	◎	2
比較例-3	70	8	22	乾式炭粉	40	60	乾式炭粉	1.5	25	微少	△	○	○	○	2
比較例-4	70	8	22	軽質炭粉	40	60	軽質炭粉	0.15	6	微少	○	△	○	△	16
比較例-5	70	8	22	乾式炭粉	40	60	乾式炭粉	1.5	30	ナシ	△	○	△	○	5
比較例-6	70	8	22	軽質炭粉	40	60	軽質炭粉	0.15	15	多	△	△	△	△	20

10

20

30